

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-039387**

(43)Date of publication of application : **19.02.1988**

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : **61-183772**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **05.08.1986**

(72)Inventor : **SUMIO KAZUO
OBAYASHI GENTARO
HIROTA KUSATO**

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable recording with a stable phase change over an extensive range of energy projection for recording by adding Te, Zn and Se to a recording layer of an optical recording medium which is so designed as to record information through the phase change of an amorphous and a crystalline matter.

CONSTITUTION: A recording layer is formed of an alloy film which contains Te, Zn and Se as main constituent elements. The composition is not necessarily defined, but should preferably be one represented by the formula $\text{Te}(100-a-b)\text{Zn}a\text{Se}b$ so that the best performance may be displayed. In the formula, the numeric 100 represents the atomic percentage of the alloy, (a) represents that of Zn in the alloy, and (b) represents that of Se in the alloy. More preferably, these element percentages should be within the range of $5 \leq a \leq 40$ for (a) and $2.5 \leq b \leq 30$ for (b). If (a) is equivalent to 5 or less, the unirradiated part is apt to become out of shape, resulting in the formation of an open or a recessed part when a recording light is projected. Consequently, it becomes difficult to effect recording in the phase change mode. If (a) is equivalent to 40 or more, the phase change does not occur easily. If (b) is less than 2.5, the recording layer is easily susceptible of age degradation for example by oxidation, and if (b) exceeds 30, absorption of light by the recording layer is reduced. This results in the necessity of a large output light source for recording and the subsequent limitation of applications.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-39387

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月19日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

X-7447-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑰ 特 願 昭61-183772

⑱ 出 願 昭61(1986)8月5日

⑲ 発 明 者 角 尾 一 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内
⑲ 発 明 者 大 林 元 太 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内
⑲ 発 明 者 廣 田 草 人 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

基板上に形成された記録層に光を照射することにより、熱的にアモルファス質と結晶質の相転移を行ない、情報を記録するようにした光学的記録媒体において、前記記録層がTe、ZnおよびSeを含有することを特徴とする光学的記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光によって情報の記録を行なう光ディスク、レーザーCOMなどの光記録媒体に関する。さらに詳しくは、記録膜の相転移を利用して情報を記録再生する光記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

従来、相転移を利用した光学的記録媒体におけるTe-Se系の記録層としては、Sn-Te-Se系(第46回応用物理学会学術講演会講演予稿集13P-E-2、E-3)、Ga-Te-S

e系(特開昭60-251534号公報)等のアモルファス相と結晶相との間で記録層の反射率が異なることを利用したものが知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、このような記録層は、記録時の照射光により記録部の変形、開口もしくは凹部形成等が起りやすいため記録時の光エネルギーの制約が大きい。またこの欠点に鑑み、Te-Se系記録層には一般的にSiO₂等の酸化物、Si₃N₄などの窒化物を保護層として設けることが行なわれているが、保護層形成時にピンホールを生じるなど製造上の問題点があり、さらに製造費が高くなるという欠点もある。

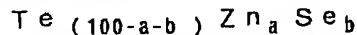
本発明の目的は、記録時の照射エネルギーの広い範囲で安定な相転移で記録が行なわれ、比較的製造コストが安価な光記録媒体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

かかる本発明の目的は、基板上に形成された記録層に光を照射することにより、熱的にアモルフ

アス質と結晶質の相転移を行ない、情報を記録するようにした光学的記録媒体において、前記記録層がTe、ZnおよびSeを含有することと特徴とする光記録媒体により達成される。

本発明における記録層とは、Te（テルル）、Zn（亜鉛）およびSe（セレン）を主要構成元素として含有する合金薄膜をいう。その組成は特に限定されるものではないが、本発明による効果を発揮させるためには、以下のような一般式で表わされる組成が好ましい。



ここで、数字の100は合金の原子%、aは合金中のZnの原子%、bは合金中のSeの原子%を示す。

より好ましくは、aが $5 \leq a \leq 40$ 、bが $2.5 \leq b \leq 30$ の範囲で用いるのがよい。aが5未満では、記録光の照射により、非照射部が変形、開口もしくは凹部の形成を起しやすくなり、相転移モード記録が難しく、また40を越えた場合には、相転移現象が起りにくくなる。

- 3 -

を示し、(2)および(4)は300℃、10分間の加熱後の反射率、透過率を示す。反射率が曲線(1)の900nm、曲線(2)の1100nm付近で極小を示しているのは干渉によるものである。

加熱により透過率は減少し、反射率は干渉による低下を差し引くと、増加している。また反射率の干渉の谷が、加熱により長波長側にシフトし、加熱前の干渉の谷付近では反射率の差が助長されている。またこの干渉の谷のシフトはTeZnSe膜の屈折率の増加を意味している。

さらに、TeZnSe膜の抵抗値は加熱前ほぼ無限大から加熱後数KΩまで低下する。これらの現象を総合して勘案すると、この記録層の変化は、アモルファス-結晶転移によるものと考えられる。

本発明の記録層の膜厚は、およそ100Å～10000Å程度である。特に光ディスクとして高い記録感度を得るためには、100Å以上2000Å以下とすることが好ましい。さらに光の干渉効果を利用することにより、記録層のアモルファス相と結晶相の反射率の差を助長することができ

- 5 -

bが2.5未満では記録層が酸化などの経時劣化を起しやすく、30を越えると、記録層の光吸収が小さくなり、記録時に大出力の光源が必要となって用途が限定される。

相転移型の光記録媒体においては、情報の記録部と非記録部との光学特性の差が大きいことが望ましく、aはおよそ10～30原子%、bはおよそ5～25原子%であるのが好ましく、さらにこの範囲において、aとbの比(b/a)がおよそ0.25～1.5でかつ、aとbの和(a+b)がおよそ20～45原子%であるのがより好ましい。

本発明において記録層を形成するTeZnSe合金膜は、光照射により光反射率が高くなり、同時に光透過率が低下する。同様の変化が加熱により生じることから、上記の変化は熱的に生じたものと考えられる。

第1図は、ガラス基板上に形成したTeZnSe膜の分光特性の熱的变化を示すものである。曲線(1)および(3)はそれぞれ加熱前の反射率、透過率

- 4 -

るので、合金の組成および使用する光源の波長によっても異なるが、干渉効果を発現しやすいことから、およそ500Å～1500Åが好ましい。

本発明における光記録媒体は、基板上に前記記録層を隣接して設け単層構造として用いることができる。さらに必要に応じて誘電体層、反射層を積層して設けた多層構造として用いることもできる。また、TeGe、SbSe等の他のアモルファス相と結晶相間の相転移を起す記録層と積層して用いることができるのは当然のことである。また、これらの層の表面あるいは基板と記録層の間、多層構造とする場合は層間に、保護層もしくは拡散防止層を必要に応じて設けてもよい。

本発明における基板としては、プラスチック、ガラス、アルミニウムなど従来の記録媒体と同様なものでよい。収束光により基板側から記録することによって、ごみの影響を避ける目的からは、基板として透明材料を用いることが好ましい。上記のような材料としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹

- 6 -

脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。好ましくは、複屈折が小さいこと、形成が容易であることから、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂である。基板の厚さは、特に限定するものではないが、10ミクロン以上、5ミリメートル以下が実用的である。10ミクロン未満では基板側から収束光で記録する場合でもごみの影響を受けやすくなり、5ミリメートルを超える場合は、収束光で記録する場合、対物レンズの開口数を大きくすることができなくなり、ピットサイズが大きくなるため記録密度を上げることが困難になる。

基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであってもよい。フレキシブルな基板は、テープ状、あるいはシート状で用いることができる。リジッドな基板は、カード状あるいは円形ディスク状で用いることができる。

記録層は、公知のように基板の片面もしくは、両面に設けることができる。また、必要に応じて、2枚の基板を用いてエアースンドイッチ構造、エ

- 7 -

に限定されるものではないが、基板上のTe、ZnおよびSeの組成比を均一化するため基板を回転させることは有効であり、さらに3つの蒸発源を互いに近接して配するか、基板回転の中心から放射状に配するか、又は同一円周上に配することが有効であり、さらに基板回転の中心から放射状の同一円周上に配することもできる。記録層の組成比は、TeとZnおよびSeの蒸発量により決められ、蒸発量の制御は蒸発源へ供給する電力により行なうことができる。具体的には、前もって計算された蒸発量に対する電力を供給しても良く、又は、蒸発量をたとえば水晶式膜厚モニター9、10、11でモニタしながら供給する電力を制御しても良い。さらに基板上の組成の均一化と膜厚の均一化のため必要に応じてシャッタ12、13、14や扇形のスリット15、16、17をもつマスク板18を蒸発源と基板との間に配置しても良い。記録層の膜厚は、TeとZnおよびSeの単位時間の蒸発量と時間の積の和、又は、TeとZnおよびSeのモニタ値の和で知ることができる。

- 9 -

アーインシデント構造、密着張り合せ構造などとすることもできる。

本発明の光記録媒体の記録に用いる光としては、レーザ光やストロボ光の如き光であり、とりわけ、半導体レーザを用いることは、光源が小型でかつ、消費電力が小さく、変調が容易であることから好ましい。

製造方法

本発明の光学的記録媒体の記録膜を形成するに際しては、複数の蒸発源による真空蒸着、合金または複数のターゲットを用いたスパッタリングさらにイオンプレーティングなどの慣用の手段を用いることができる。以下に本発明の記録膜を形成する方法の一例を示す。

第2図に示したように、円板状基板5にTeとZn、およびSeを入れた3つの蒸発源6、7、8を加熱し、蒸着を行なう。加熱、蒸発源としては特に限定するものではなく、蒸着用ボート等による抵抗加熱、電子ビーム加熱や、高周波誘導加熱等の慣用手手段を用いることができる。また、特

- 8 -

真空度は特に限定されるものではないが、たとえば 1×10^{-6} Torrから 5×10^{-3} Torr程度である。

用途

かくして製造された本発明の光記録媒体は、光ディスク、光テープ、光カード、光フロッピーディスク、マイクロフィッシュ、レーザ・コム(COM)の媒体などに有効に使用される。

以下実施例に基づいて説明する。

特性の評価方法ならびに効果の評価

① 評価用試料

直径12cm、厚さ1.2mm、1.6μmピッチのグループ付きポリカーボネート製ディスク基板に記録層を形成して光記録媒体を作成し評価を行なった。記録層の形成は、第2図に示した蒸着装置において、蒸発源として蒸着用ボートを使用し、基板を300rpmで回転させながら、TeとZnおよびSeの蒸発量をモニタし、記録層の組成比に応じた蒸発量として、真空度はおよそ 2×10^{-5} Torrで800Å～900Åの膜厚に蒸着を行な

- 10 -

った。

② 記録特性の評価法

前記の光ディスクを線速度4.0m/秒から線速度9.0m/秒のレーザ走査速度となるように回転し、スポット径2μmに収束した波長830nmの半導体レーザ光を1kHz～2kHzのパルスで変調して、基板を通して記録層に照射し記録を行った。しかる後、レーザの出力を膜面0.7mWとして記録信号を再生し、再生信号のキャリア対ノイズ(C/N)を測定した。

〔実施例〕

実施例1

ポリカーボネート製ディスク基板上に、記録層の原子数組成比Te₇₅Zn₁₃Se₁₂で膜厚を800Åに形成した。この光学的記録媒体を移動速度4m/secで回転させ、周波数1kHzに変調した波長830nmの半導体レーザ光を2μmのスポット径に収束し、基板側から5mWのパワーで記録し、0.7mWのパワーで再生を行なった。この結果、光記録媒体の反射率に比例する信号電圧は、記録

前および非記録部が0.2Vであったが、記録部は0.3Vに上昇した。これはレーザ光により記録部がアモルファス相より結晶相への相転移であり、記録層に変形、開口、もしくは凹部形成のないことを示している。この条件におけるC/Nとしては40dbが得られた。この光記録媒体を移動速度、変調周波数、記録パワーを変えたときのC/Nを表1に示す。この結果から明らかなように、保護膜のない状態での光学的記録媒体において移動速度4m/secから9m/sec、記録周波数1kHzから2kHz、記録パワー3mWから8mWと広い条件で相転移型記録ができ、かつ実用可能なC/Nが得られた。

- 11 -

- 12 -

表1

移動速度 (m/sec)	記録周波数 (kHz)	記録パワー (mW)	C/N (db)
4	1	5	40
4	1	3	38
4	1	8	37
4	1.5	5	39
7	2	5	40
9	2	7	40

実施例2

ポリカーボネート製ディスク基板上に表2に示すごとく記録層の組成比を変えて形成した光記録媒体のC/Nを実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。

2
載

組成比(原子%)	測定条件			移動速度 (m/sec)	記録周波数 (kHz)	記録パワー (mW)	C/N (db)
	Te	Zn	Se				
80	10	10	10	7	2	5	10
70	25	25	5	7	1.5	7	39
70	20	20	10	9	2	6	45
65	20	20	15	9	2	5	43
60	30	30	10	4	1.5	7	40
60	15	15	25	4	1	4	38
55	25	25	20	7	1.5	6	40
50	35	35	15	4	1	5	36

- 13 -

- 14 -

比較例 1

ポリカーボネート製ディスク基板上にZnの代りにSnを用いて、記録層の原子数組成比を $\text{Te}_{75}\text{Sn}_{13}\text{Se}_{12}$ で膜厚を800Åに形成した。

この光学的記録媒体を実施例1と同様の方法で評価したところ、記録パワー3mW、記録周波数1kHz、移動速度4m/secのときは相転移するが、記録による信号電圧の変化が小さく、C/Nは35db程度であり実用的でない。また、記録パワーが4mWから6mWで、記録周波数1kHz、移動速度4m/secのときは記録部の信号電圧が相転移を示す非記録部より高くなる部分と、変形、開口、もしくは凹部形成を示す低くなる部分が混在し、安定な記録モードが得られなかった。

〔発明の効果〕

本発明は、 TeZnSe からなる光学的記録媒体の記録層としたので、次のことき優れた効果を奏するものである。

① 安定な相転移であるので、保護層を必要とせず、したがって構成が単純化し生産性に優れ、

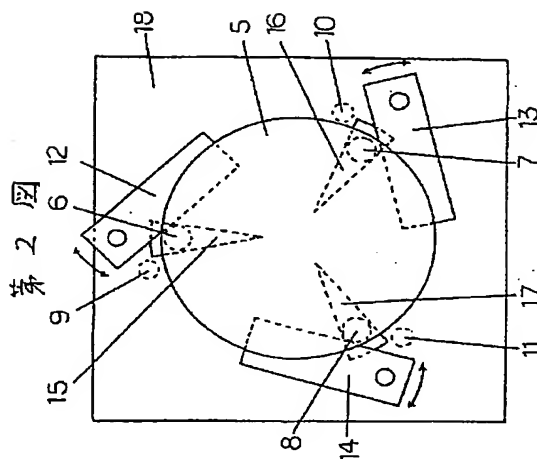
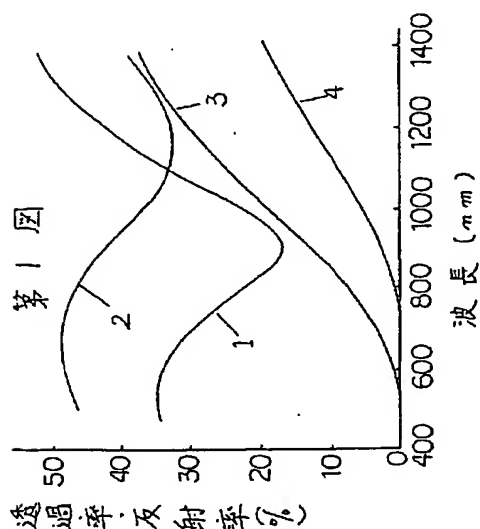
安価に製造できた。

② 光照射エネルギーの広い範囲において安定な相転移であるため、記録速度や記録パワー等の異なる用途にも適用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の記録層の分光特性の熱的変化を説明する図、第2図は記録層形成の一方法を示す装置の概略平面図である。

- 1：加熱前の反射率
- 2：加熱後の反射率
- 3：加熱前の透過率
- 4：加熱後の透過率
- 6, 7, 8：蒸発源
- 9, 10, 11：モニタ
- 12, 13, 14：シャッタ
- 15, 16, 17：スリット
- 18：マスク板



特許出願人 東レ株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成5年(1993)12月21日

【公開番号】特開昭63-39387

【公開日】昭和63年(1988)2月19日

【年通号数】公開特許公報63-394

【出願番号】特願昭61-183772

【国際特許分類第5版】

B41M 5/26

【F I】

B41M 5/26 X 8305-2H

手続補正書

平成 5.2-1 年 月 日

特許庁長官 殿



(1) 明細書第13頁表1中「C/N」の欄に「(db)」とあるのを「(dB)」と補正する。

(2) 明細書第14頁表2中「C/N」の欄に「(db)」とあるのを「(dB)」と補正する。

1. 事件の表示

昭和61年特許願第183772号

2. 発明の名称

光記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 住居表示実施による表示変更

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 前田 勝之助



4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容